

ВОЛОШИН Александр Викторович

ПРОСТРАНСТВЕННО-РАЗРЕШЕННАЯ ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ
И ДИССИПАЦИИ ПОГЛОЩАЮЩИХ СЛОЕВ В ПОПЕРЕЧНО-
НАГРЕВАЕМЫХ АТОМИЗАТОРАХ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ

01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2004

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета
Казанского государственного университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Гильмутдинов А.Х.

Научный консультант: кандидат физико-математических наук,
доцент Захаров Ю.А.

| | |
|------------------------|--|
| Официальные оппоненты: | профессор, доктор физико-математических наук Михайлин В.В. |
| | кандидат физико-математических наук, Рыжов В.В. |

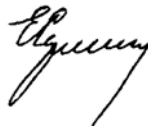
Ведущая организация: ФГУП, НПО «Государственный Институт
Прикладной оптики», г. Казань.

Защита состоится «27» декабря 2004 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.07 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, физический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан «____» _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета



Сарандаев Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) с электротермической атомизацией вещества является эффективным методом исследования оптических характеристик атомов и высокотемпературных процессов, протекающих с их участием. С ее помощью проводятся измерения фундаментальных физических величин, таких как: силы осцилляторов, параметры ударного уширения, коэффициенты диффузии атомов, теплоты испарения веществ, упругость паров и др. Кроме этого, ААС - один из наиболее распространенных и чувствительных методов элементного анализа веществ и материалов. Известно, что величина детектируемой атомной абсорбции зависит не только от числа поглощающих атомов, но также от их распределения в объеме атомизатора. Пространственные неоднородности могут быть вызваны как физическими факторами – диффузией, конвекцией, адсорбцией, так и химическими реакциями компонентов пара между собой, со стенками атомизатора и примесью кислорода в защитном газе. Поскольку методами ААС, как и любыми другими методами оптической спектроскопии, можно исследовать только свободные атомы в газовой фазе, то ключевая роль в ее реализации принадлежит способу атомизации исследуемого вещества. В последние годы в практику ААС все шире внедряются атомизаторы с поперечным нагревом (THGA), отличающиеся большей изотермичностью поглощающего слоя. Это позволяет проводить измерения атомной абсорбции, менее подверженные влияниям со стороны макрокомпонентов исследуемого вещества и пространственных неоднородностей поглощающего слоя. Однако в литературе представлено лишь несколько разрозненных примеров снижения матричных влияний при использовании поперечно нагреваемых атомизаторов. На их основе невозможно установить характер и механизм матричных помех, а, следовательно, целенаправленно разрабатывать методы их устранения. Имеющиеся примеры не позволяют также объективно сопоставить возможности поперечно нагреваемых атомизаторов с другими моделями.

Систематическое исследование пространственно-временной структуры поглощающих слоев различных элементов и матриц, образующихся в поперечно нагреваемых атомизаторах, также отсутствует. Исключение составляют лишь две публикации, в которых исследован лабораторный прототип серийного атомизатора THGA. Полученные результаты свидетельствуют о наличии выраженных неоднородностей поглощающего слоя в случае испарения Ag и Au. Естественно предположить, что при атомизации других, химически более активных, элементов неоднородности будут выражены сильнее. Кроме этого, при использовании корректора неселективного поглощения на основе продольного эффекта Зеемана в атомизаторах с поперечным нагревом возникают выраженные осцилляции абсорбционного сигнала с частотой 4-8 Гц, а при атомизации некоторых элементов - взрывные всплески атомной и молекулярной абсорбции. Причины возникновения и природа этих эффектов в поперечно-нагреваемых атомизаторах также не имеют убедительной интерпретации. Комплекс этих нерешенных вопросов затрудняет использование атомизаторов с поперечным нагревом в аналитической атомной спектроскопии в целом.

Целью настоящей работы явилось систематическое исследование и интерпретация динамики формирования и диссипации поглощающих слоев широкого круга элементов в атомизаторе с поперечным нагревом с использованием многоканального атомно-абсорбционного спектрометра SIMAA 6000 (PerkinElmer, США) и усовершенствованного метода теневой спектральной визуализации. Для ее достижения требовалось решить следующие задачи:

1. Определить критические количества типичных для ААС хлоридных и сульфатных матриц, вызывающие депрессию атомной абсорбции широкого круга элементов и провести сравнение с атомизаторами продольного нагрева по устойчивости к матричным влияниям.
2. Усовершенствовать метод теневой спектральной визуализации (ТСВ) путем использования двумерного прибора с зарядовой связью в качестве

детектора оптического излучения и компьютерной обработки цифровых изображений поглощающих слоев.

3. Исследовать пространственно-временную структуру поглощающих слоев атомов Ag, Bi, Ga, In, Mn, Tl, а также молекул и конденсированных частиц, образующихся при испарении веществ, значительно различающихся по своим физико-химическим свойствам.
4. Исследовать влияние на динамику поглощающих слоев температурной программы, места дозирования исследуемого вещества, внутреннего потока защитного газа, добавки Pd-Mg модификатора и диффузии кислорода в атомизатор.
5. Изучить природу низкочастотных осцилляций абсорбционного сигнала под действием магнитного поля, а также условия возникновения взрывных всплесков атомной и молекулярной абсорбции.

Научная новизна работы заключается в том, что в ее рамках впервые:

- На основе модифицированного метода ТСВ исследована пространственно-временная динамика атомных и неселективно поглощающих слоев в атомизаторе с поперечным нагревом и установлено, что она характеризуется значительными пространственными неоднородностями, которые в основном обусловлены неизотермичностью атомизатора в радиальном сечении.
- Обнаружены, не наблюдавшиеся ранее, поглощающие слои в виде ленточных пространственных структур конденсированных частиц, локализованных вдоль горизонтального диаметра атомизатора.
- Показано, что в атомизаторе с поперечным нагревом процесс атомизации протекает через стадию промежуточного осаждения паров на менее нагретых боковых стенках кюветы и интегрированной платформы Львова. Подобный перенос паров является необходимым условием возникновения эффекта взрывной атомизации.
- Установлено, что наложение собственного переменного магнитного поля атомизатора на внешнее магнитное поле Зеемановского корректора ведет к

прецессии результирующего поля, что является причиной периодических изменений пространственной структуры поглощающих слоев и низкочастотной осцилляции сигнала абсорбции.

- На основании исследования уровня и характера матричных влияний на атомную абсорбцию дана количественная оценка преимуществ и недостатков атомизатора с поперечным нагревом по сравнению с атомизаторами продольного нагрева.

Практическая ценность работы заключается в том, что:

- получены результаты, составляющие основу для понимания закономерностей процессов испарения и атомизации вещества в двух основных на сегодняшний день типах электротермических атомизаторов с продольным и с поперечным нагревом,
- интерпретированы ранее необъясненные эффекты снижения матричных помех, появления низкочастотных осцилляций абсорбционных сигналов и взрывной атомизации, наблюдаемые при атомно-абсорбционных измерениях с использованием поперечно нагреваемого атомизатора,
- показано, что атомизатор с поперечным нагревом не освобождает атомно-абсорбционную спектрометрию от пространственной неоднородности поглощающего слоя, что оставляет актуальным внедрение в серийные спектрометры систем детектирования с пространственным разрешением.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Процесс формирования поглощающего слоя в атомизаторах с поперечным нагревом является многостадийным и протекает через промежуточную конденсацию атомных и молекулярных паров по схеме: испарение → конденсация → атомизация.
2. Электротермический атомизатор поперечного нагрева характеризуется значительными температурными градиентами в радиальном сечении, величина которых меняется в процессе его нагрева.
3. Радиальная неизотермичность атомизатора ведет к сильной пространственной неоднородности поглощающих слоев атомов, молекул

и конденсированных частиц. Последние образуют в объеме атоизатора ленточные и тороидальные поглощающие структуры.

4. Низкочастотные осцилляции сигнала абсорбции при использовании корректора неселективного поглощения на основе продольного эффекта Зеемана возникают вследствие циклического перемещения поглощающих паров под действием прецессирующего магнитного поля.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

XI CANAS, Moscow, 1990; Analytiktreffen, Neubrandenburg, 1990; XXVII - Coll. Spectr. Internation., Pre-Symposium., Lofthus, 1991; 5th European Furnace Symposium and 10th Solid Sampling Colloquium., Bulgaria, 2002; XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2003, Казань; Всероссийская молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Казань, 2001, 2002, 2003, 2004 г.г.; 6-th European Furnace Symposium and 11-th International Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectroscopy, Hungary, 2004 г.; Всероссийская конференция «Аналитика России», Клязьма, 2004 г.; Юбилейная научная конференция физического факультета КГУ, Казань, 2004 г.

По материалам диссертации опубликовано 13 статей в отечественных и международных научных журналах и тезисы 12 докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 119 страницах, включая 39 рисунков и 5 таблиц. Список литературы содержит 89 наименований.

Глава 1. Электротермические атомизаторы с поперечным нагревом в атомно-абсорбционной спектроскопии

В первой части главы сделан обзор публикаций, посвященных исследованию атомизаторов с поперечным нагревом (Transversely Heated Graphite Atomizer, THGA), которые находят возрастающее применение в ААС. Этот атомизатор обеспечивает более высокую скорость нагрева и изотермичность аналитической зоны, в сравнении с атомизаторами предыдущих поколений. За счет этого ожидалось улучшение многих характеристик электротермической ААС, в частности увеличение устойчивости к матричным помехам. Однако систематического изучения матричных влияний на сигнал абсорбции в THGA до сих пор не проведено. Кроме этого, в имеющихся разрозненных публикациях, посвященных исследованию лабораторного аналога THGA, выявлен неожиданный факт пространственной неоднородности поглощающих слоев химически инертных атомов Ag и Au. Несомненно, что структура поглощающего слоя других элементов может быть только более неоднородной. При традиционных, пространственно интегрированных, измерениях атомной абсорбции, это обстоятельство ведет к фотометрическим ошибкам.

Известно, что матричные влияния составляют одну из основных проблем электротермической ААС. Способность осуществлять измерение атомной абсорбции без матричных помех зависит от конструкции атомизатора, способа коррекции неселективного поглощения, температурной программы атомизатора и использования матричных модификаторов.

Во второй части данной главы представлены результаты исследования депрессирующего влияния на атомную абсорбцию ряда элементов избытка солей NaCl и K₂SO₄. Выбор этих соединений обусловлен тем, что хлоридные и сульфатные матрицы являются типичными в ААС.

В измерениях использовался многоканальный атомно-абсорбционный спектрометр SIMAA 6000 (PerkinElmer, USA), укомплектованный корректором неселективного поглощения на основе продольного эффекта

Зеемана и автодозатором. Исследование широкого круга элементов, значительно отличающихся по своим физико-химическим свойствам, проводилось при различных потоках инертного газа. Во всех измерениях использовался универсальный Pd-Mg модификатор. Задача заключалась в определении критического количества матрицы, которое ведет к 10%-ой депрессии сигнала интегральной абсорбции. Типичные результаты представлены на рис. 1. Видно, что возрастание импульса неселективного поглощения (рис. 1б, г) сопровождается постепенной депрессией импульса атомной абсорбции (рис. 1а, в), как в отсутствии (а, б), так и при включении

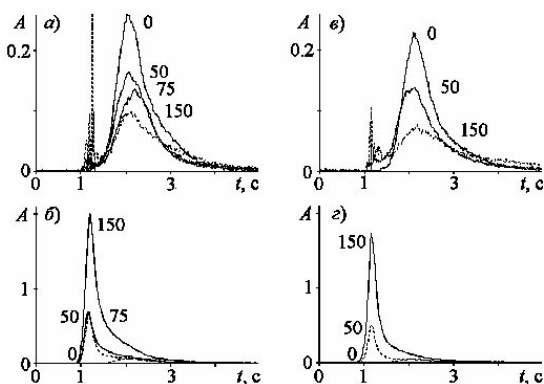


Рис. 1. Влияние NaCl на импульсы атомной (а, в) и неселективной (б, г) абсорбции при атомизации 0,96 нг Au. Поток Ar 0 (а, б) и 50 мл/мин (в, г), $\lambda = 242,8$ нм. Цифры около импульсов означают количества NaCl в мкг.

внутреннего продува инертным газом (в, г). При высокой скорости нагрева ТНГА и, как следствие, быстрого изменения сигнала возникает ошибка корректора неселективного поглощения. В отсутствие внутреннего потока газа это происходит при 75 мкг NaCl, в результате чего появляются ложные импульсы атомной

абсорбции. Внутренний поток аргона 50 мл/мин понижает амплитуду неселективного поглощения, и это приводит к появлению ошибки корректора при больших количествах матрицы (100 мкг). При этом 10%-я депрессия интегральной атомной абсорбции Au достигается при 18 мкг NaCl. Следовательно, помеха, лимитирующая детектирование атомной абсорбции Au в хлоридной матрице, имеет химическую природу. Вероятно, в процессе атомизации свободные атомы Au реагируют с хлором, образующимся в результате диссоциации этой соли. Для сравнения, в НГА тому же 10%

изменению сигнала соответствует 10 мкг NaCl. Таким образом, по данному элементу атомизатор с поперечным нагревом почти в два раза устойчивее к матричным помехам, чем продольно-нагреваемый атомизатор. Аналогичные исследования были проведены еще для 15 элементов (Ag, Al, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, In, Mn, Pb, Sb, Se, Sn и Tl), значительно отличающихся по своим физико-химическим свойствам, что в свою очередь позволяет сделать достаточно общие выводы. Сопоставление двух типов атомизаторов приводит к неожиданному результату: примерно в половине исследованных случаях продольно-нагреваемый атомизатор демонстрирует большую устойчивость к матричным помехам, чем атомизатор поперечного нагрева. Это свидетельствует о том, что, несмотря на значительно большую продольную изотермичность в атомизаторах типа THGA протекают непонятные на сегодняшний день физико-химические процессы, значительно ухудшающие их характеристики. В фундаментальном исследовании этих процессов заключается основная цель настоящей диссертационной работы.

Глава завершается вытекающей из представленного обзора и результатов исследования матричных эффектов формулировкой основных задач, решаемых в диссертации.

Глава 2. Пространственно-разрешенная динамика поглощающих слоев

В первой части главы методом теневой спектральной визуализации (ТСВ) исследовалась пространственно-разрешенная динамика формирования и диссипации поглощающих слоев при испарении вещества со стенки атомизатора. Оптическая часть установки для ТСВ (рис. 2) рассчитывалась таким образом, чтобы на поверхность ПЗС матрицы проецировалось монохроматическое изображение внутреннего объема атомизатора на длине волны, которая селективно поглощается атомами или молекулами исследуемого элемента. Поэтому поглощающие пары проявляются в виде теней, оптическая плотность которых тем выше, чем выше концентрация поглощающих частиц. С использованием этого метода была визуализирована

эволюция структуры поглощающих слоев атомов Ag, In, Ga, Tl, Bi, Ge, Mn, а также молекул и конденсированных частиц, образующихся при испарении соединений NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , K_2SO_4 , $\text{In}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$. Обнаружено, что при высоком содержании солей, в объеме атомизатора

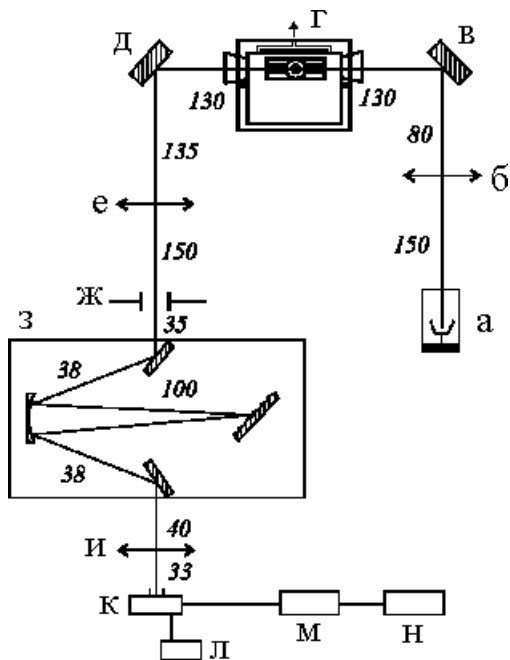


Рис. 2. Схема установки для ТСВ. а – источник зондирующего излучения; б, е, и – фокусирующие линзы; в, д – поворотные зеркала; г – камера атомизатора; ж – ирисовая диафрагма; з – безщелевой монохроматор; к – ПЗС матрица; л – блок питания; м, н – система компьютерной обработки.

формируется неселективно поглощающий слой в виде узкой горизонтальной структуры между боковыми, менее нагретыми, стенками графитовой трубки. Пример такой структуры, образующейся при испарении 50 мкг CaCl_2 , зарегистрированной на $\lambda=350$ нм, представлен на рис. 3а. Рассчитанные на основе этих данных изолинии абсорбции показаны для характерных моментов времени на рис. 3б. Эта структура в основном состоит из конденсированных частиц, о чем свидетельствует эмиссия облака, наблюдаемая на разных длинах волн (рис. 3в). Как следует из зарегистрированных на

спектрометре импульсов абсорбции, при испарении хлоридов кальция и магния атомный пар металлов появляется с отставанием по времени от неселективно поглощающего облака. В случае нитрата индия атомы появляются в газовой фазе одновременно с неселективным сигналом,

обусловленным конденсированными частицами и молекулами субоксида индия. Поскольку конденсированные частицы занимают центральную область атомизатора, просвечиваемую спектрометром SIMAA 6000, а молекулы оказываются на периферии этой области, то молекулярное поглощение в THGA оказывается менее выраженным, чем в HGA.

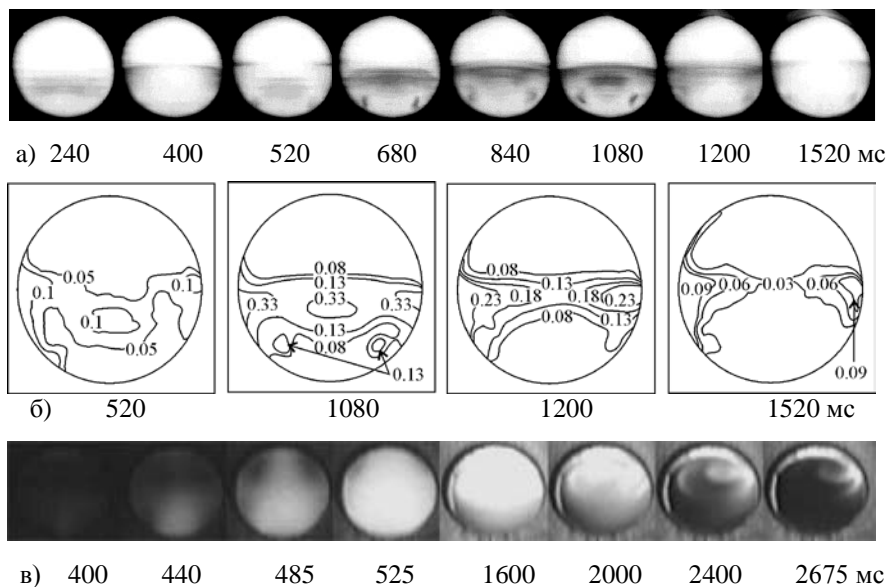


Рис. 3. Динамика формирования и диссипации поглощающего слоя при испарении 50 мкг CaCl_2 со стенки THGA, зарегистрированная на $\lambda=350$ нм. (а) теневые изображения, (б) изолинии абсорбции. (в) – эмиссия паров, зарегистрированная на $\lambda=450$ нм. $T_{\text{ат}}=2200^\circ\text{C}$.

Пространственные структуры, аналогичные представленным на рис. 3 наблюдались также при испарении других соединений, указанных выше.

В отсутствие мешающей матрицы свободные атомы Ag первоначально концентрируются над местом дозирования, а затем вблизи боковых стенок атомизатора, куда пары осаждаются из-за температурных градиентов. Атомы оксидообразующих элементов, таких как In и Ga всегда концентрируются вдоль вертикальной оси атомизатора, так как вблизи менее нагретых боковых

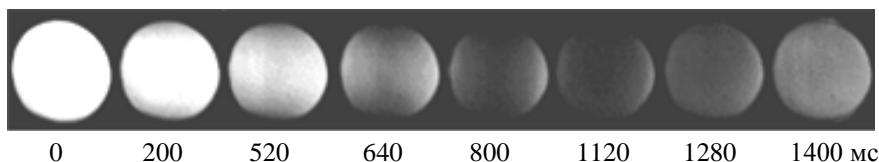


Рис. 4. Атомная абсорбция 200 нг In зарегистрированная на $\lambda=303,9$ нм. $T_{\text{ат}}=1900^{\circ}\text{C}$.

стенок они связываются в молекулы субоксидов (см. рис. 4). Перенос паров со дна атомизатора на его боковые стенки в последующем вызывает аномальный взрывной режим переиспарения матрицы при высоком содержании в ней алюминия.

Во второй части главы визуализирована динамика испарения различных веществ при их дозировании на интегрированную платформу Львова. Обнаружено, что платформа, экранирующая боковые стенки трубки, не устраняет поперечной неизотермичности газовой фазы THGA. Основание платформы нагревается быстрее, чем ее боковая поверхность. Вследствие этого динамика формирования и диссипации поглощающих слоев в этом случае во многом похожа на предыдущую: при больших количествах матрицы вначале образуется неселективно поглощающая горизонтальная структура между бортиками платформы, плотность атомного пара серебра в конце цикла атомизации максимальна вблизи боковых стенок. В случае испарения с платформы оксидообразующих элементов, таких как In, Ga поглощающие слои атомов проявляют эффект инверсной атомизации. Кроме этого, у подобных веществ обнаружена тороидальная структура неселективно поглощающих слоев.

Для проверки наличия значительных температурных градиентов в радиальном сечении атомизатора были поставлены дополнительные эксперименты. Косвенным подтверждением служило смещение импульса атомной абсорбции в область больших времен при атомизации не со дна, а с боковой поверхности атомизатора. Это ясно свидетельствует об отставании распространения температурного фронта в этой части атомизатора. Кроме

этого, была проведена серия пространственно-разрешенных измерений эмиссии атомизатора при его нагреве до различных температур. Это позволило количественно оценить градиенты температуры в поперечном сечении атомизатора.

На основе комплекса проведенных исследований делается вывод, что процесс формирования поглощающего слоя в THGA является многостадийным и протекает по схеме “испарение – конденсация – испарение – атомизация”, что вызвано наличием значительных температурных градиентов в поперечном сечении атомизатора. Температурные градиенты также ведут к большему влиянию на величину регистрируемого сигнала неселективной абсорбции конденсированных частиц, и способствуют формированию неоднородных поглощающих структур в процессе атомизации. Первой стадией эффекта взрывной атомизации, проявляющегося при испарении Al и Yb, является перенос и осаждение паров на менее нагретых участках атомизатора.

Глава 3. Влияние внешних факторов на пространственно-временную динамику поглощающих слоев

Для лучшего контроля механизмов электротермической атомизации исследователи используют воздействие на этот процесс различных физико-химических факторов. Первая часть третьей главы посвящена исследованию влияния на динамику формирования поглощающих слоев внутреннего потока инертного газа, температурной программы, использования матричного модификатора и диффузии кислорода в объем атомизатора.

При использовании внутреннего потока аргона (50мл/мин) плотность атомного пара по всему сечению атомизатора понижается, особенно вблизи дозирующего отверстия. Однако возникающие при этом градиенты абсорбции в THGA значительно меньше, чем в HGA вследствие наличия зазора между торцами графитовой кюветы и контактами атомизатора. Кроме этого, установлено, что внутренний поток увеличивает плотность

горизонтальной структуры и снижает неоднородности слоя в конце цикла испарения (см. рис. 5). Добавка Pd-Mg модификатора к хлоридной матрице

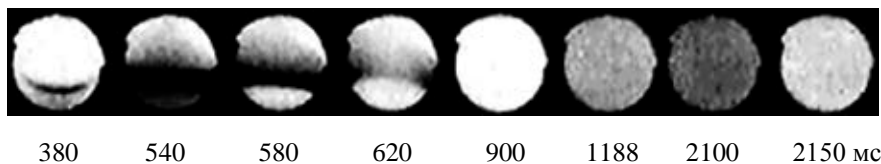


Рис. 5. Теневая спектральная визуализация процесса испарения 600 мкг NaCl при внутреннем потоке аргона 50 мл/мин, полученная на линии 285 нм.

позволяет повысить температуру пиролиза, в ходе которого мешающие компоненты переносятся на бортики платформы и частично удаляются. Поэтому горизонтальная структура не появляется. Тем не менее, в конце цикла атомизации возникает дополнительное неселективное поглощение в виде нескольких горизонтальных структур, располагающихся друг над другом (рис. 6). Использование внутреннего продува в этом случае приводит

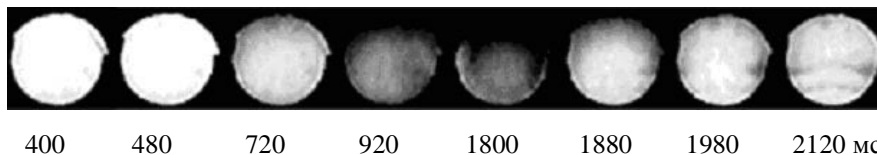


Рис. 6. Теневая кинограмма процесса испарения 900 мкг NaCl с добавкой Pd-Mg модификатора, зарегистрированная на линии 310 нм.

к образованию вертикальной структуры, соответствующей интенсивному выносу вещества в дозировочное отверстие, в начальные моменты времени и устранению горизонтальных структур в конце атомизации. При испарении оксидообразующих элементов, таких как In, Ga, Al в верхней части атомизатора возникает тороидальная структура. Она образуется за счет окисления паров металлов кислородом, поступающим через дозировочное отверстие. Добавка модификатора при атомизации нитрата индия, приводит к тому, что эта неподвижная структура начинает совершать колебания, напоминающие прецессию.

Во второй части главы исследована природа осцилляций сигналов атомной и неселективной абсорбции с частотами 4 и 8 Гц, наблюдаемые в спектрометрах с поперечно нагреваемым атомизатором и корректором фона

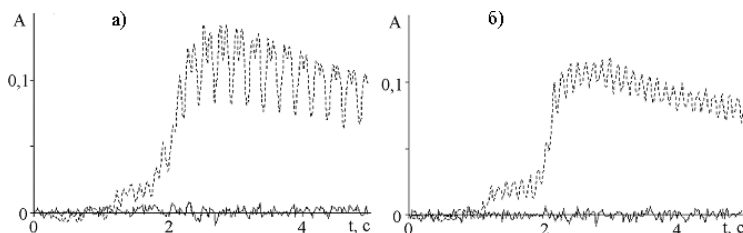


Рис. 7. Неселективное (пунктирная линия) и атомное (сплошная линия) поглощение, зарегистрированное на длине волны 286,3 нм при испарении 0,8 мг $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с (а)-включенным и (б)-отключенным корректором фона.

на основе продольного эффекта Зеемана. На рис. 7 приведены абсорбционные сигналы, получаемые в случае испарения нитрата кальция с магнитным полем корректора неселективного поглощения (а) и без него (б). Фурье-анализ зарегистрированных сигналов выявил наличие в частотном спектре в первом случае двух частот (4 и 8 Гц), а во втором - только частоты 8 Гц. Расчетным путем подтвердили, что наличие колебаний с частотой 8 Гц связано с эмиссией атомизатора. В ходе экспериментов выявлено, что более выраженные осцилляции с частотой 4 Гц обусловлены колебаниями положения поглощающего слоя относительно просвечивающего луча. Это перемещение происходит под действием прецессии результирующего магнитного поля, возникающего в результате суперпозиции переменного магнитного поля корректора неселективного поглощения (54 Гц), параллельного оптической оси атомизатора, и магнитного поля нагревающего тока, направленного вертикально (50 Гц). Распределение индукции собственного магнитного поля атомизатора было измерено с помощью микрозонда и рассчитано теоретически. Результаты представлены на рис. 8, где дано распределение нормированной величины магнитной

индукции вдоль оси атомизатора. Используя зависимость величины ЭДС индукции микрозонда от угла между направлением вектора магнитной индукции и нормалью к ее плоскости, показано, что вектор магнитной

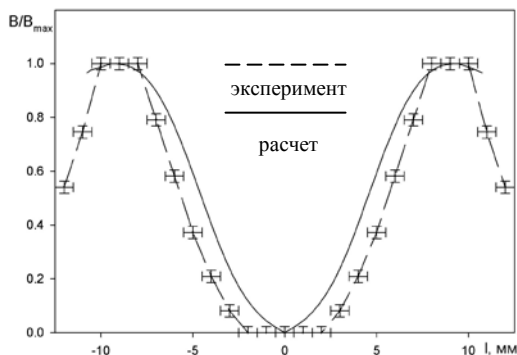


Рис. 8. Распределение индукции собственного магнитного поля вдоль оси атомизатора.

индукции направлен вертикально.

Обнаружено, что осциллируют не только поглощающие слои атомов и молекул, но и облако конденсированных частиц, в состав которого входят кластеры с нескомпенсированным магнитным моментом.

В выводах говорится о существенном влиянии на динамику формирования поглощающих слоев наличия внутреннего продува, матричного модификатора и магнитного поля, а также диффузии кислорода. Отмечено, что возникновение низкочастотных (4Гц) осцилляций в атомизаторах с поперечным нагревом и корректором фона на основе продольного эффекта Зеемана вызвано прецессией вектора магнитной индукции результирующего поля, возникающего в результате сложения магнитных полей тока нагрева и корректора неселективного поглощения. Поэтому, чтобы избежать осцилляций, при разработке спектрометров необходимо учитывать соотношение частот нагревающего тока и корректора неселективного поглощения.

Заключение

Основные результаты работы:

1. С использованием многоэлементного спектрометра SIMAA 6000 и корректора неселективного поглощения на основе продольного эффекта Зеемана исследовано матричное влияние хлорида натрия и сульфата калия на сигналы атомной абсорбции Ag, Al, Au, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, In, Mn, Pb, Sb, Se, Sn и Tl в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом THGA. Определены критические количества матрицы, вызывающие 10%-ю депрессию интегральной атомной абсорбции и ошибку корректора при использовании Pd-Mg модификатора и варьировании внутреннего потока аргона. Проведено сравнение по этому показателю с продольно нагреваемым атомизатором HGA. Для большинства элементов, THGA существенно, в 10-100 раз, превосходит HGA. В некоторых случаях он уступает в несколько раз. Это относится к комбинации следующих элементов и матриц: Al-(NaCl и K₂SO₄), Bi-(K₂SO₄), Cu-(K₂SO₄), Ga-(NaCl), In-(NaCl) и Tl-(NaCl). Матричные помехи могут быть значительно уменьшены за счет использования внутреннего потока аргона.

2. Разработан модифицированный метод ТСВ, отличительной особенностью которого является применение в качестве детектора оптического излучения двумерной ПЗС матрицы, что позволило получать цифровые изображения поглощающих слоев и проводить их количественную компьютерную обработку. Составленная в среде MathLab программа обработки теневых спектральных изображений позволяет обнаруживать малые неоднородности абсорбции паров, начиная с 0,001 единиц, а также рассчитывать пространственные распределения абсорбции.

3. Методом ТСВ установлены следующие закономерности динамики формирования и диссипации поглощающих слоев в атомизаторе с поперечным нагревом:

а) Вследствие поперечной неизотермичности атомизатора пары исследуемого вещества распределяются в его объеме неравномерно даже в

случае химически инертных элементов. Процесс атомизации протекает посредством стадии промежуточного осаждения паров на менее нагретых боковых стенках кюветы и интегрированной платформы. Перенос и осаждение паров исследуемого вещества в поперечном сечении атомизатора во многих случаях обеспечивает существенное снижение матричных помех и является причиной эффекта взрывной атомизации.

б) Атомы оксидообразующих элементов, таких как In и Ga в большей степени локализуются вдоль вертикальной оси атомизатора и исчезают вблизи менее нагретых боковых стенок, где концентрируются их газообразные оксиды.

4. (а) При испарении веществ с высоким содержанием солей в объеме атомизатора формируется облако в виде узкой ленточной структуры между боковыми стенками графитовой трубки или интегрированной платформы. Она в основном состоит из конденсированных частиц и окружена облаком молекул. В поле зрения просвечивающего луча спектрометра SIMAA 6000 в основном попадают конденсированные частицы. Поэтому в спектрах неселективного поглощения, зарегистрированных в THGA, полосы молекулярного поглощения хлоридов и субоксидов менее выражены, чем в атомизаторах с продольным нагревом.

(б) При испарении веществ с высоким содержанием оксидообразующих элементов (Al, In) в верхней части атомизатора образуется дополнительное облако конденсированных частиц в виде узкой полосы из-за окисления паров кислородом, диффундирующим через дозировочное отверстие.

5. Обнаружено, что облако паров в объеме атомизатора подвержено влиянию переменного магнитного поля. Под действием прецессирующего магнитного поля положение облака периодически меняется. Показано, что колебания пространственно неоднородного поглощающего слоя относительно зондирующего пучка являются причиной низкочастотных осцилляций сигнала абсорбции. Прецессия результирующего магнитного поля возникает в результате суперпозиции переменных магнитных полей

нагревающего атомизатор тока с частотой 50 Гц и корректора неселективного поглощения (54 Гц).

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Gilmutdinov A.Kh. Shadow Spectral Filming - A New Method of Investigation of the Electrothermal Atomization Processes / Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. // Abstracts.XI CANAS Moskow, - 1990. - C.35.
2. Gilmutdinov A.Kh. Dynamics of Formation and Structure of Atomic and Molecular Layers in Graphite Furnaces / Gilmutdinov A.Kh., Ivanov V.P., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. // Analytikertreffen: Abstracts. Neubrandenburg, - 1990. - C. 26.
3. Гильмутдинов А.Х. Визуализация процесса формирования поглощающего слоя в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Волошин А.В. // Ж. прикл. спектроскопии. - 1990. - Т. 53. - N. 3. - С.359-364.
4. Gilmutdinov A.Kh. Dynamics of Formation and Structure of Atomic and Molecular Layers in Graphite Furnace AAS / Gilmutdinov A.Kh., Ivanov V.P., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. // Abstracts of XXVII - Conf.Spectr.International., Pre-Sumposium. Lofthus, - 1991. - L-6.
5. Gilmutdinov A.Kh. Shadow Spectral Filming:A Method of. Investigatinion Electrothermal Atomization. Part 1. Dynamics of Formation and Structure of the Absorption Layer of Thallium, Indium, Gallium and Aluminium Atoms / Gilmutdinov A.Kh., Ivanov V.P., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. // J.Anal. Atom. Spectrom. - 1991. - V.6. - N.10. - P.505-519.
6. Gilmutdinov A.Kh. Shadow Spectral Filming:A Method of Investigating Electrothermal Atomization. Part 2.Dynamics of Formation and Structure of the Absorption Layer of Indium, Gallium and Aluminium Molecules / Gilmutdinov A.Kh., Ivanov V.P., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. // J. Anal. Atom. Spectrom. - 1991. - V.7. - N. 7. - P.675-684.
7. Gilmutdinov A.Kh. Shadow Spectral Filming: A Method of Investigating Electrothermal Atomization. Part 3. The Dynamics of longituginal propagation

- of an analyte within graphite furnaces / Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V. // J. Anal. Atom. Spectrom. - 1993. - V.8. - N. 3. - P. 387-395.
8. Гильмутдинов А.Х. Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Теневая спектральная киносъемка атомов серебра / Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Волошин А.В. // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - N 1. - С.28-45.
 9. Гильмутдинов А.Х. Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Динамика формирования поглощающих слоев атомов цинка кадмия и ртути / Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Волошин А.В. // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - N 5. - С. 812-819.
 10. Гильмутдинов А.Х. Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Динамика формирования поглощающих слоев атомов меди марганца и железа / Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Волошин А.В. // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - N 12. - С.1906-1914.
 11. Гильмутдинов А.Х. Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Формирование поглощающих слоев атомов индия и галлия / Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Диттрих К., Волошин А.В. // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т. 49. - N 2. - С.150-156.
 12. Гильмутдинов А.Х. Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Визуализация поглощающих слоев атомов таллия, германия и висмута / Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Волошин А.В. // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т. 49. - N 2. - С.157-164.
 13. Гильмутдинов А.Х. Нестационарная структура атомных и молекулярных слоев в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии. Механизм атомизации алюминия в графитовом атомизаторе /

- Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Диттрих К., Волошин А.В. // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т. 49. - N 4. - С. 361-366.
14. Волошин А.В., Захаров Ю.А., Гильмутдинов А.Х. Теневая спектральная визуализация динамики поглощающих паров в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом / Волошин А.В., Захаров Ю.А., Гильмутдинов А.Х. // Сборник статей «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». – Казань, 2001. - С.109-114.
 15. Волошин А.В. Влияние NaCl и K₂SO₄ на сигналы атомной абсорбции в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом / Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А. // Сборник трудов всероссийской конференции «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» - Казань, 2002. - С. 113.
 16. Волошин А.В. Влияние Pd-Mg модификатора, магнитного поля и газовых потоков на динамику паров пробы в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом / Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А. // Сборник трудов всероссийской конференции «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» - Казань, 2002. - С. 381-386.
 17. Gilmudinov A.Kh. Shadow spectral imaging of vaporization and atomization processes in a transversely heated graphite atomizer / Gilmudinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V., Freh W., Axner O.// Abstracts 5 European Furnace Symposium and 10 international solid sampling colloquium with atomic spectroscopy, Blagoevgrad, Bulgaria, September 1-4, 2002, P. 63.
 18. Gilmudinov A.Kh. Chloride and sulphate interferences in multielement atomic absorption spectrometer SIMAA 6000 / Gilmudinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Voloshin A.V.// Abstracts 5 European Furnace Symposium and 10 international solid sampling colloquium with atomic spectroscopy. - Blagoevgrad, 2002. - P. 64.
 19. Гильмутдинов А.Х. Теневая спектральная визуализация процессов испарения и атомизации в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом / Гильмутдинов А.Х., Волошин А.В., Захаров Ю.А. // XVII

- Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Достижения и перспективы химической науки: Тезисы докладов. - Казань, 2003 - С. 229.
20. Волошин А.В. Каскадный механизм переноса паров пробы как причина взрывных всплесков абсорбции в графитовых атолизаторах / Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Челышкова Е.В. // VII Всероссийская научная молодежная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия»: Сборник статей – Казань, 2003. - С. 61-66.
21. Волошин А.В. Влияние матрицы на атомную абсорбцию в графитовом атолизаторе с поперечным нагревом / Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А.// Журнал прикладной спектроскопии. - 2003. - Т. 70. - N 6. - С. 835-839.
22. Волошин А.В. Пространственно-временная динамика паров хлоридных матриц в атолизаторе с поперечным нагревом для атомно-абсорбционной спектрометрии / Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А.// Журнал аналитической химии. – 2003. - Т. 58 - N 12. - С. 1-7.
23. Волошин А.В. Влияние Pd-Mg модификатора, магнитного поля и газовых потоков на динамику паров матрицы в графитовом атолизаторе с поперечным нагревом / Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Севастьянов А.А.// Журнал аналитической химии. – 2004. - Т. 59. - N 3. - С. 1-10.
24. Voloshin A.V. Understanding of electrothermal vaporization/atomization: from new processes to new devices / Voloshin A.V., Gilmutdinov A.Kh., Zakharov Yu.A., Nagulin K.Yu. // 6-th European Furnace Symposium and 11-th International Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectroscopy. Abstr. - Balatonfoldvar. - 2004. - С 4.
25. Волошин А.В. Осцилляции аналитического сигнала в электротермической ААС с Зеемановской коррекцией неселективного поглощения / Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Староверов А.Е // Всероссийская конференция по аналитической химии «Аналитика России 2004», тезисы докладов. – Москва, 2004. - с. 128.

26. Макаров Л.В. Пространственное распределение магнитных полей в электротермическом атомизаторе с поперечным нагревом и Зееман-корректором фона / Макаров Л.В., Волошин А.В., Нагулин К.Ю., Гильмутдинов А.Х. // «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия»: Сборник статей – Казань, 2004. - С. 431.
27. Волошин А.В. Влияние магнитного поля на распределение паров в электротермической ААС с коррекцией фона на основе продольного эффекта Зеемана / Волошин А.В., Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Староверов А.Е., Макаров Л.В. // Юбилейная научная конференция физического факультета КГУ, Сборник тезисов. – Казань, 2004. - С. 91.